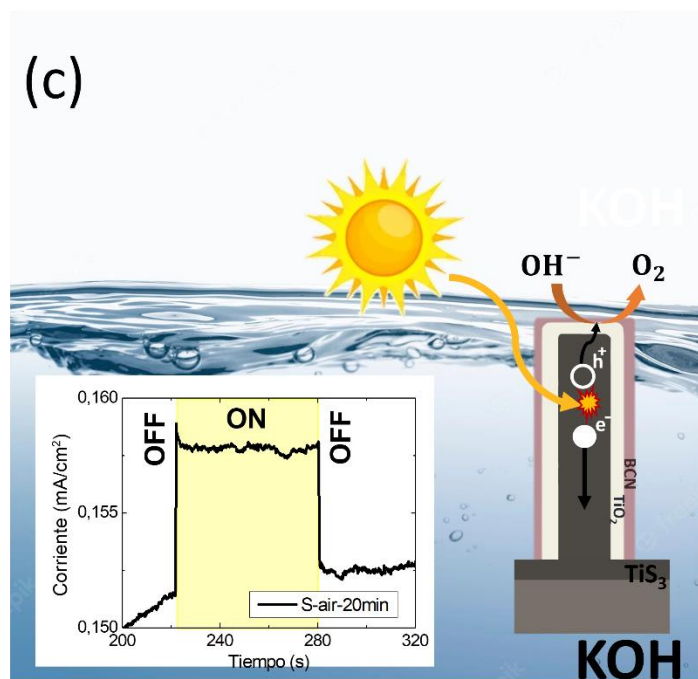
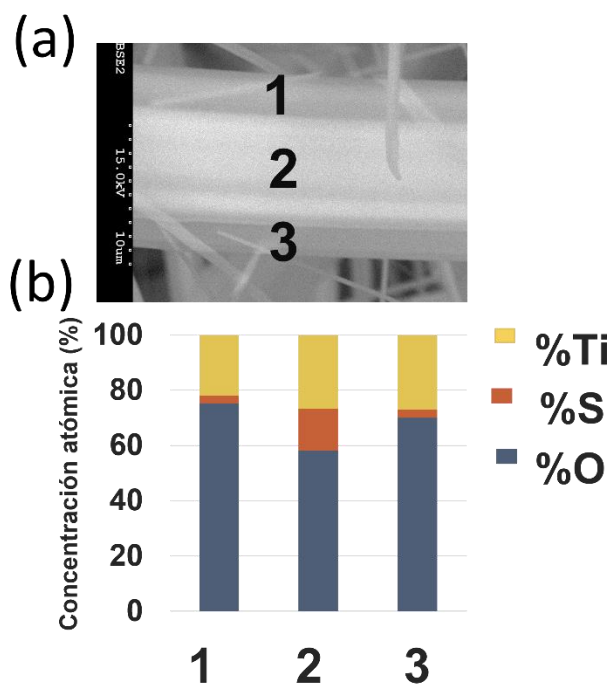


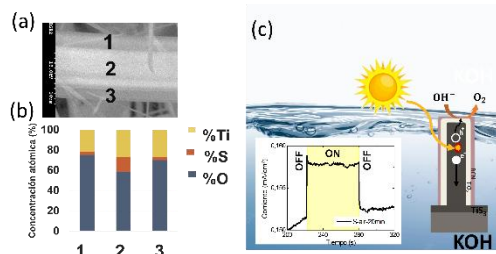
# Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

**CNMAT2022**  
CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES  
Ciudad Real del 28 de junio al 1 de julio



### Imagen de Portada:



(a) Imagen de MEB de una muestra de TiS<sub>3</sub> oxidada en aire 90 min. (b) Histograma con la concentración atómica de Ti, S y O para los bordes y el centro. (c) Esquema de la formación del par electrón-hueco y la oxidación del agua en KOH, y medida de fotocorriente

### TiS<sub>3</sub> para la producción de hidrógeno en electrolitos alcalinos: efecto del recubrimiento con TiO<sub>2</sub> y BCN

N. Jiménez-Arévalo; E. Flores; A. Giampietri; M. Sbroscia; M. G. Betti; C. Mariani; F.J. García-García; J. R. Ares; I. J. Ferrer; S. F. Leardini

### Editor

Rodrigo Moreno. *Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.*

### Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

### Junta Directiva de SOCIEMAT

#### Presidente:

Juan José de Damborenea González

#### Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

#### Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

#### Tesorera:

Anna M<sup>a</sup> Muesmann Torres

#### Vocales:

M<sup>a</sup> Victoria Biezma Moraleda

Jordi Díaz Marcos

Teresa Guraya Díez

Marta Mohedano Sánchez

Jon Molina Aldareguia

Sergio Ignacio Molina Rubio

Alberto Palmero Acebedo

Jose Ygnacio Pastor Caño

Gloria Pena Uris

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: [info@sociemat.es](mailto:info@sociemat.es) / [sociemat1996@gmail.com](mailto:sociemat1996@gmail.com)

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R<sup>o</sup> Nacional de Asociaciones del

Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428

### ÍNDICE

#### ARTÍCULOS

##### **Selección de trabajos presentados al concurso de jóvenes investigadores CNMAT2022**

##### **Nanopartículas de sílice mesoporosas como sistema de administración de fármacos contra el cáncer de mama triple negativo**

P. Cristobal-Cueto; L. Rivas-García; S. Gómez; J.M. Méndez Ariaga; E.M. Galán Moya ..... 21

##### **Monitorización de la salud estructural de un material compuesto mediante sensores FBGS**

M. González-Gallego; J. L. Martínez; F. Terroba; M. Frövel ..... 25

##### **Proyectos de innovación docente en ciencia de los materiales. Grupo COMES**

J.L. Martínez; M.C. Serna; M.A. Caminero; A. Romero; G.P. Rodríguez; S. Horta; J.J. López .... 29

##### **TiS<sub>3</sub> para la producción de hidrógeno en electrolitos alcalinos: efecto del recubrimiento con TiO<sub>2</sub> y BCN**

N. Jiménez-Arévalo; E. Flores; A. Giampietri; M. Sbroscia; M. G. Betti; C. Mariani;  
F.J. García-García; J. R. Ares; I. J. Ferrer; 5, F. Leardini ..... 33

### EDITORIAL

Bienvenidos a este nuevo número de nuestra revista Material-ES, que en esta ocasión presenta una selección de los trabajos presentados al Concurso de Jóvenes Investigadores en el Congreso Nacional de Materiales, CNMAT22.

Tras este largo paréntesis producido por la pandemia, finalmente hemos podido realizar nuestro congreso de forma presencial y lo hemos hecho de la mejor forma posible, viéndonos en Ciudad Real, donde hemos disfrutado de un congreso fantástico rodeados de amigos y colegas. El CNMAT, organizado por la UCLM bajo la presidencia de Gloria Rodríguez Donoso, ha sido un rotundo éxito, con la participación de casi 400 asistentes y más de 350 trabajos presentados. Justo antes del CNMAT, los días 27 y 28 junio 2022, se llevaron a cabo dos actividades que han encontrado un gran respaldo y suscitado un enorme interés. Por una parte, se ha celebrado el **1<sup>er</sup> Curso de Alta Especialización en Corrosión CSIC-SOCIEMAT, ALESCORR**. Por otra parte, se ha celebrado la primera edición del **Congreso Nacional de Divulgación de Materiales, MaterDivulga**, actividad realizada en el marco del Proyecto Materland, en el que participan numerosos miembros de SOCIEMAT. La gran importancia de este evento es que convierte a SOCIEMAT en una sociedad pionera en la celebración de un congreso específico dedicado a la divulgación en su área de competencia. Esperemos que otras sociedades científicas sigan el ejemplo y creen sus propios eventos de divulgación. Durante el congreso MaterDivulga hubo diversas conferencias invitadas a cargo de prestigiosos científicos/divulgadores, como Amador Menéndez, Jordi Díaz, José Ygnacio Pastor, Nuria Salán, Cristina Rojas y Gloria Rodríguez. También nos deleitó con su conferencia la divulgadora científica Deborah García Bello, que nos habló de “La Materia del Arte” y cuya charla está disponible en el siguiente enlace <https://youtu.be/3kJ7dFW1zls>. Para completar toda esta actividad, la Prof<sup>a</sup>. María Vallet mantuvo un coloquio con Jóvenes Investigadoras y se inauguró la exposición “MATERLAND, LOS MATERIALES QUE NOS RODEAN”, en la Biblioteca Pública del Estado de Ciudad Real.

Durante el CNMAT2022 se ofrecieron 4 conferencias plenarias a cargo de: Prof. Javier Gil Mur, Universitat Internacional de Catalunya (Premio SOCIEMAT “Mejor Carrera Científica en Ciencia e Ingeniería de Materiales” 2020); Prof<sup>a</sup>. Alicia Durán Carrera, Instituto de Cerámica y Vidrio-CSIC (Premio Sociedad Española de Materiales (SOCIEMAT)-Capítulo Español de la Sociedad Americana de Cerámica (ACERS) a la trayectoria científica en materiales cerámicos y vítreos); Prof. Agustín R. González-Elipe, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla-CSIC (Premio SOCIEMAT “Mejor Carrera Científica en Ciencia e Ingeniería de Materiales” 2014); Prof. Rodrigo Moreno Botella, Instituto de Cerámica y Vidrio-CSIC (Premio SOCIEMAT “Mejor Carrera Científica en Ciencia e Ingeniería de Materiales” 2022).

Otra novedad, que hemos podido finalmente implementar, es la celebración de un simposio específico destinado a los jóvenes investigadores, que expusieron con gran entrega y profesionalidad sus excelentes trabajos. En esta primera edición del concurso, el ganador fue Javier Castillo Seoane, del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, ICMSE – CSIC (y que ya representó a SOCIEMAT en el FEMS Master Thesis Award 2020) por su trabajo “Sculptural fabrication of perovskite nanostructures by thermal evaporation deposition at glancing angles”. Nuestra más cordial enhorabuena a él y a todos los premiados.

## NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSAS COMO SISTEMA DE ADMINISTRACIÓN DE FÁRMACOS CONTRA EL CÁNCER DE MAMA TRIPLE NEGATIVO

*Pablo Cristobal-Cueto<sup>1</sup>, Lorenzo Rivas-García<sup>1</sup>, Santiago Gómez<sup>2</sup>, José Manuel Méndez Ariaga<sup>2</sup>, Eva María Galán Moya<sup>1,3,4</sup>*

<sup>1</sup>Laboratorio de Oncología Traslacional, Centro Regional de Investigaciones Biomédicas (CRIB), Campus de Albacete, Universidad de Castilla-La Mancha, 02008 Albacete, España, [pablocristobal09@icloud.com](mailto:pablocristobal09@icloud.com)

<sup>2</sup>Departamento de Biología y Geología, Física y Química Inorgánica, Universidad Rey Juan Carlos, c/Tulipán s/n 28933, Móstoles, Madrid, España.

<sup>3</sup>Laboratorio de Oncología Traslacional, Hospital Universitario de Albacete, C/Francisco Javier de Moya, 02008, Albacete, España.

<sup>4</sup>Facultad de enfermería, Campus de Albacete, Universidad de Castilla-La Mancha, Albacete, España

**Resumen:** Las nanopartículas de sílice mesoporosas (MSNs) suponen una novedosa plataforma de sistemas de “drug delivery”, disminuyendo la citotoxicidad del fármaco y pudiendo ser funcionalizadas para un aumento de su efectividad. Actualmente se está investigando su actividad en numerosas enfermedades, entre las que destaca el cáncer. El cáncer, como conjunto de enfermedades, es la principal neoplasia maligna en mujeres y la segunda a nivel mundial, habiéndose diagnosticado en 2020 más de 2,2 millones de nuevos casos. De éstos, el 15% pertenecen al subtipo triple negativo (TNBC), definido por la ausencia de receptores tanto hormonales como del factor de crecimiento epidérmico HER2, lo que dificulta el desarrollo de tratamientos. En este trabajo se ha confirmado el efecto antitumoral de las MSNs cargadas con un fármaco proapoptótico frente al TNBC mediante técnicas de viabilidad celular y ensayos de apoptosis confirmándose el mecanismo de acción.

**Palabras clave:** nanomedicina, liberación controlada, cáncer de mama triple negativo, apoptosis.

### 1. INTRODUCCIÓN

La nanomedicina es una de las áreas de la nanotecnología (rama de la ciencia encargada del estudio de materiales cuyo tamaño oscila entre 1 y 100 nm) basada en la aplicación de nanomateriales en biomedicina. Los nanomateriales poseen unas características físico-químicas únicas que mejoran los parámetros farmacocinéticos de los tratamientos convencionales. Actualmente hay diversas aproximaciones para el uso de nanomateriales en investigación biomédica y es su uso como sistemas de “drug delivery”, una de las aplicaciones con mayor potencial [1]. Por tanto, el desarrollo de nanosistemas permite mejorar la absorción y distribución de fármacos para el tratamiento de infecciones bacterianas o incluso el tratamiento de determinados tipos de cáncer mediante la dosificación de fármacos antitumorales [2,3]. En el ámbito de los nanomateriales existe una gran variedad de tipos que se pueden clasificar atendiendo a su estructura química en nanomateriales orgánicos e inorgánicos [4]. Las nanopartículas de sílice mesoporosas (MSNs) [5] son un tipo de nanomateriales inorgánicos que suponen una novedosa herramienta para el transporte de fármacos por su gran variedad de tamaños y porosidad, la capacidad que tienen para disminuir los efectos citotóxicos de los fármacos portados y su gran capacidad de carga por la elevada relación superficie-volumen, lo que ha hecho que

cada vez más investigadores pretendan utilizar estas nanopartículas para una gran variedad de tratamientos frente a numerosas enfermedades, destacando su presencia en tratamientos antitumorales [6].

El cáncer es un conjunto de enfermedades caracterizadas por la multiplicación descontrolada de ciertas células anormales del organismo, sobrepasando los límites habituales de proliferación e invadiendo partes adyacentes del organismo. Es la segunda causa de mortalidad en la Unión Europea [7] y, en 2020, se produjeron aproximadamente 10 millones de muertes por cáncer, y se diagnosticaron más de 19 millones de nuevos casos en todo el mundo. El cáncer de mama fue en 2020 el tipo de cáncer con mayor número de casos.

El cáncer de mama se caracteriza por una gran heterogeneidad intratumoral y actualmente esta clínicamente dividido en: Luminal A, Luminal B, HER2 positivo y cáncer de mama triple negativo (TNBC). El subtipo TNBC, tratado en este estudio, se caracteriza por la ausencia de receptores, lo que hace que no tenga actualmente un tratamiento dirigido [8]. Las células del TNBC suelen portar mutaciones en los genes BRCA encargados de llevar a cabo la reparación de roturas dobles de ADN mediante recombinación homóloga, lo que hace que sean susceptibles a tratamientos dirigidos a este sistema de reparación [10,11]. La proteína poli (ADP-ribosa) polimerasa (PARP), es la encargada de llevar a cabo la reparación celular en estas células

mutadas, por lo que su inhibición desencadena la partida de la viabilidad celular [11].

En las últimas décadas, se han desarrollado numerosos compuestos para tratar el TNBC. Algunas de estas drogas han mostrado actividad clínica en otros tumores, como es el caso de los miméticos de BH3, dirigidos contra la familia de proteínas antiapoptóticas Bcl2 [12]. En la actualidad también hay fármacos inhibidores de PARP aprobados para su uso como monoterapias en el TNBC con mutación en BRCA, testados en ensayos clínicos de fase III [13,14]. Estos fármacos mejoran el pronóstico del 50% de los pacientes con TNBC mutados en BRCA, pero también se ha dado el caso de resistencias [15], y tienen asociados múltiples efectos secundarios.

En esta línea, se desarrollan nuevas formas de liberación de los fármacos antitumorales para que puedan mejorar su eficacia minimizando los efectos secundarios.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Síntesis de las nanopartículas mesoporosas de sílice

La síntesis de las nanopartículas mesoporosas de sílice fue realizada de acuerdo al procedimiento descrito previamente por Díaz-García y colaboradores [6].

### 2.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los nanomateriales se caracterizaron mediante TEM de tal modo que se pueda obtener tanto la morfología como el tamaño de las nanopartículas. Esta técnica permite el estudio de materiales de escala nanométrica como es el caso de las MSNs, proporcionando información tanto química como estructural de las mismas, información no accesible mediante microscopía óptica.

### 2.3. Líneas celulares

La línea celular de cáncer de mama triple negativo, MDA-MB-231 (MDA) fue proporcionada por ATCC. Las células se mantuvieron en medio DMEM con alto contenido en glucosa suplementado con suero bovino fetal al 10% y antibióticos: penicilina-estreptomicina (1%) y ciprofloxacino (1%). Las células se mantuvieron a 37°C y 5% de CO<sub>2</sub>. El medio fue cambiado y las células fueron tripsinizadas cada 3-4 días.

### 2.4. Ensayo de Viabilidad Celular

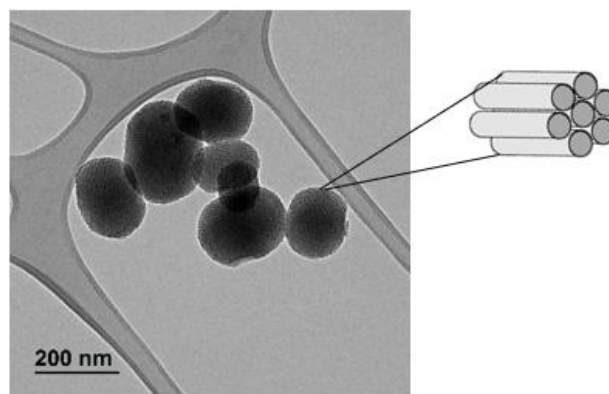
Para realizar este ensayo se sembró la línea celular MDA-MB-231 en una placa de 48 pocillos mediante el pipeteo de 7.500 células en un volumen de 200 µL de DMEM, incubándose la placa a 37°C y 5% de CO<sub>2</sub> durante 24 horas. Al día siguiente, se trató cada pocillo con 200 µL de soluciones crecientes de nanopartículas mediante dilución seriada (200 - 12,5 µM) y se dejó incubar durante 72 horas. Este tratamiento se llevó a cabo paralelamente con un tratamiento con el fármaco que portaban las nanopartículas. Pasado este tiempo, se retiró el medio y se añadieron 200 µL de una solución de MTT (0.5 mg/mL en DMEM sin rojo fenol) incubando la placa a 37°C y 5% de CO<sub>2</sub> durante 40 minutos. Finalmente, se

retiró la solución de MTT y se añadieron 200 µL de dimetilsulfóxido (DMSO), midiéndose la absorbancia a 555 nm y a 690 nm, ( $Abs = Abs_{555} - Abs_{690}$ ). El procedimiento se realizó por triplicado.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión

La caracterización por TEM muestra una morfología parcialmente esférica con una distribución hexagonal y ordenada de los poros. En la Figura 1. se muestra la morfología característica de este tipo de nanopartículas, así como la estructura interna que presentan en forma de canales hexagonales paralelos que recorren toda la nanopartícula. Estas nanopartículas presentan tamaños más bien homogéneos que no superan los 200 nm de longitud.

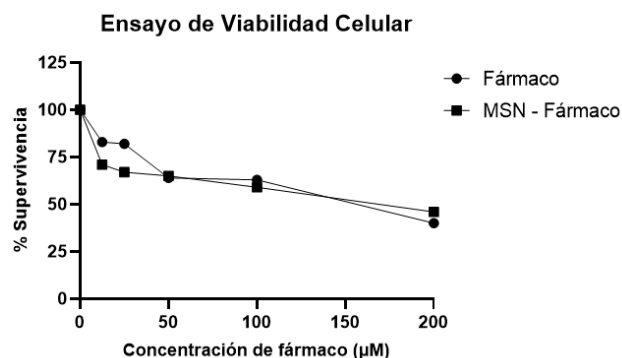


**Figura 1.** Imagen TEM de las nanopartículas de sílice mesoporosas con el fármaco incorporado.

### 3.2. Ensayos Biológicos

Tras la caracterización de las nanopartículas se procedió a evaluar la actividad biológica que tenían éstas, en comparación al tratamiento con el fármaco que portaban. Para ello se realizaron ensayos de viabilidad celular con los que determinar la cantidad mínima necesaria para inhibir el 50% de la viabilidad celular de las células tumorales MDA-MB-321 del subtipo TNBC. Los resultados se reflejan en la Figura 2. apreciándose una actividad antitumoral de las MSNs incluso a la concentración más baja evaluada (12.5 µM), esta actividad es dosis-creciente.





**Figura 2.** Ensayo de viabilidad celular para las células tumorales MDA-MB-231 con nanopartículas de sílice que portan un fármaco antitumoral (MSN - Fármaco) y el fármaco convencional.

Posteriormente, se determinó el valor de  $IC_{50}$  para ambos tratamientos (Tabla 1). A las condiciones del ensayo, el tratamiento con el fármaco mostró un valor de  $IC_{50}$  de 127.3  $\mu M$ , mientras que, para el tratamiento con las nanopartículas, este valor se redujo hasta la concentración de 112.4  $\mu M$ .

**Tabla 1.** Concentraciones para reducir de la viabilidad celular de la línea MDA-MB-231 en un 50%.

Tratamiento	$IC_{50}$ ( $\mu M$ )
Fármaco	127.3
MSN-Fármaco	112.4

#### 4. DISCUSIÓN

En este estudio se sintetizaron nanopartículas mesoporosas de sílice a las que se les incorporó un 10% en masa de un fármaco, se caracterizó su forma por la técnica de TEM, y se evaluó su actividad antitumoral frente a la línea celular tumoral de TNBC MBA-MD-231, comparando la actividad de la MSNs frente a la actividad del tratamiento con el fármaco convencional.

Los resultados obtenidos en los ensayos de viabilidad celular (Figura 2) demuestran la elevada actividad antitumoral de las MSNs portadoras del fármaco antitumoral, siendo reportado por primera vez la actividad de este nanosistema. En la Figura 2 se observa ya una disminución de la viabilidad celular a concentraciones muy bajas que va creciendo con la dosis tanto para las nanopartículas como para el tratamiento sólo con el fármaco. Con estos resultados se calcularon los  $IC_{50}$  para ambos tratamientos, las nanopartículas mostraron un menor  $IC_{50}$  que el tratamiento convencional, consiguiendo así disminuir la concentración necesaria para reducir la viabilidad celular en un 50% de 127.3  $\mu M$  a 112.4  $\mu M$ , lo que derivaría en una posible mejora del tratamiento mediante la vehiculización del fármaco en las MSNs. Esta actividad del fármaco frente a líneas celulares de cáncer de mama

ha sido reportado previamente, así Pierce *et al.* [16] demostraron la elevada actividad de este inhibidor de PARP frente a 14 líneas celulares de cáncer de mama, tanto del subtipo TNBC como de los demás subtipos, lo que indica que este tipo de tratamiento puede usarse como terapia dirigida para el TNBC.

La alternativa de nanomedicina en el tratamiento del cáncer está experimentando un gran desarrollo en los últimos años. Así, algunos autores ya han reportado resultados esperanzadores empleando nanopartículas lipídicas como “carrier” de numerosos fármacos, aumentando su eficacia en el tratamiento del cáncer de mama [17]. Asimismo, las nanopartículas de sílice se están estudiando como sistema de administración de fármacos para el tratamiento de numerosos tipos de cáncer como el cáncer de pulmón [18], el retinoblastoma [19], o el cáncer de mama entre otros.

Los presentes resultados, demuestran el gran potencial que tienen estos sistemas de “drug delivery” en el desarrollo de terapias dirigidas para numerosos tipos de cáncer, al tener la capacidad de mantener o incluso incrementar la actividad biológica de los fármacos que transportan. Esto hace de la nanotecnología una interesante estrategia para encapsular y dirigir fármacos, pudiendo crear así terapias dirigidas para diferentes tipos de cáncer que actualmente no tengan una terapia establecida, como podría ser el caso del TNBC.

#### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Conde, F. Tian, J. M. de la Fuente, y P. V. Baptista, «Editorial: Cancer Nanotheranostics: What Have We Learned So Far?», *Front. Chem.*, vol. 3, ene. 2016, doi: 10.3389/fchem.2015.00071.
- [2] D. Díaz-García *et al.*, «Copper-functionalized nanostructured silica-based systems: Study of the antimicrobial applications and ROS generation against gram positive and gram negative bacteria», *J. Inorg. Biochem.*, vol. 203, p. 110912, feb. 2020, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2019.110912.
- [3] M. Jurczyk, J. Kasperczyk, D. Wrześniok, A. Beberok, y K. Jelonek, «Nanoparticles Loaded with Docetaxel and Resveratrol as an Advanced Tool for Cancer Therapy», *Biomedicines*, vol. 10, n.º 5, p. 1187, may 2022, doi: 10.3390/biomedicines10051187.
- [4] C. Roma-Rodrigues, L. Rivas-García, P. V. Baptista, y A. R. Fernandes, «Gene Therapy in Cancer Treatment: Why Go Nano?», *Pharmaceutics*, vol. 12, n.º 3, p. 233, mar. 2020, doi: 10.3390/pharmaceutics12030233.
- [5] A.-G. Niculescu y A. M. Grumezescu, «Novel Tumor-Targeting Nanoparticles for Cancer Treatment—A Review», *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, n.º 9, Art. n.º 9, ene. 2022, doi: 10.3390/ijms23095253.
- [6] D. Díaz-García, E. Fischer-Fodor, C. I. Vlad, J. M. Méndez-Arriaga, S. Prashar, y S. Gómez-Ruiz, «Study of cancer cell cytotoxicity, internalization and modulation of growth factors induced by transferrin-conjugated formulations of

- metallo-drug-functionalized mesoporous silica nanoparticles», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 323, p. 111238, ago. 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111238.
- [7] «Cancer». <https://www.who.int/health-topics/cancer> (accedido 27 de mayo de 2022).
- [8] S. Loibl, P. Poortmans, M. Morrow, C. Denkert, y G. Curigliano, «Breast cancer», *The Lancet*, vol. 397, n.º 10286, pp. 1750-1769, may 2021, doi: 10.1016/S0140-6736(20)32381-3.
- [9] B. N. Peshkin, M. L. Alabek, y C. Isaacs, «BRCA1/2 MUTATIONS AND TRIPLE NEGATIVE BREAST CANCERS», *Breast Dis.*, vol. 32, n.º 0, p. 10.3233/BD-2010-0306, 2010, doi: 10.3233/BD-2010-0306.
- [10] C. Denkert, C. Liedtke, A. Tutt, y G. von Minckwitz, «Molecular alterations in triple-negative breast cancer-the road to new treatment strategies», *Lancet Lond. Engl.*, vol. 389, n.º 10087, pp. 2430-2442, jun. 2017, doi: 10.1016/S0140-6736(16)32454-0.
- [11] M. Javle y N. J. Curtin, «The role of PARP in DNA repair and its therapeutic exploitation», *Br. J. Cancer*, vol. 105, n.º 8, pp. 1114-1122, oct. 2011, doi: 10.1038/bjc.2011.382.
- [12] S. Cory, A. W. Roberts, P. M. Colman, y J. M. Adams, «Targeting BCL-2-like Proteins to Kill Cancer Cells», *Trends Cancer*, vol. 2, n.º 8, pp. 443-460, ago. 2016, doi: 10.1016/j.trecan.2016.07.001.
- [13] M. E. Robson *et al.*, «OlympiAD final overall survival and tolerability results: Olaparib versus chemotherapy treatment of physician's choice in patients with a germline BRCA mutation and HER2-negative metastatic breast cancer», *Ann. Oncol. Off. J. Eur. Soc. Med. Oncol.*, vol. 30, n.º 4, pp. 558-566, abr. 2019, doi: 10.1093/annonc/mdz012.
- [14] J. K. Litton *et al.*, «Talazoparib in Patients with Advanced Breast Cancer and a Germline BRCA Mutation», *N. Engl. J. Med.*, vol. 379, n.º 8, pp. 753-763, ago. 2018, doi: 10.1056/NEJMoa1802905.
- [15] Y. Han, X. Yu, S. Li, Y. Tian, y C. Liu, «New Perspectives for Resistance to PARP Inhibitors in Triple-Negative Breast Cancer», *Front. Oncol.*, vol. 10, p. 578095, 2020, doi: 10.3389/fonc.2020.578095.
- [16] A. Pierce *et al.*, «Comparative antiproliferative effects of iniparib and olaparib on a panel of triple-negative and non-triple-negative breast cancer cell lines», *Cancer Biol. Ther.*, vol. 14, n.º 6, pp. 537-545, jun. 2013, doi: 10.4161/cbt.24349.
- [17] J. M. Caster *et al.*, «Nanoparticle delivery of chemosensitizers improve chemotherapy efficacy without incurring additional toxicity», *Nanoscale*, vol. 7, n.º 6, pp. 2805-2811, 2015, doi: 10.1039/C4NR07102F.
- [18] Y. Song *et al.*, «Folic acid (FA)-conjugated mesoporous silica nanoparticles combined with MRP-1 siRNA improves the suppressive effects of myricetin on non-small cell lung cancer (NSCLC)», *Biomed. Pharmacother.*, vol. 125, p. 109561, may 2020, doi: 10.1016/j.biopha.2019.109561.
- [19] W. Qu, B. Meng, Y. Yu, y S. Wang, «EpCAM antibody-conjugated mesoporous silica nanoparticles to enhance the anticancer efficacy of carboplatin in retinoblastoma», *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 76, pp. 646-651, jul. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.03.036.



## MONITORIZACIÓN DE LA SALUD ESTRUCTURAL DE UN MATERIAL COMPUESTO MEDIANTE SENSORES FBGS

*M. González-Gallego<sup>\*1, 2</sup>, J. L. Martínez<sup>2</sup>, F. Terroba<sup>1</sup> y M. Frövel<sup>3</sup>*

1. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, Campus de El Pardo. Madrid (España)

2. Universidad de Castilla-La Mancha, ETS de Ingeniería Industrial. Ciudad Real (España)

3. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, Campus de Torrejón. Madrid (España)

[\\*gonzalezgm@inta.es](mailto:*gonzalezgm@inta.es)

**Resumen:** En este trabajo se presenta la campaña de ensayos biaxiales llevada a cabo con el fin de caracterizar la influencia de cargas transversales en los sensores de fibra óptica en redes de Bragg (FBGS) con diferentes materiales de recubrimiento. Para la caracterización de los sensores FBG se ha optado por un diseño de probeta con geometría cruciforme, como medio material estructural de análisis del campo de deformaciones. En estas probetas, los sensores se han colocado en la zona central, alineada con dos de los brazos y perpendicular a los otros dos. Los ensayos biaxiales se han prolongado hasta alcanzar el 70% de la carga máxima soportada por el material compuesto, con el que está fabricada la probeta cruciforme. Las probetas ensayadas se han laminado a partir de tejido unidireccional reforzado con fibra de carbono y resina epoxi, utilizado en estructuras monolíticas navales. Este proyecto de investigación se enmarca en el Convenio de colaboración existente entre INTA y la UCLM.

**Palabras clave:** Materiales Compuestos, Ensayos Biaxiales, SHM, Fiber Bragg Gratings Sensor.

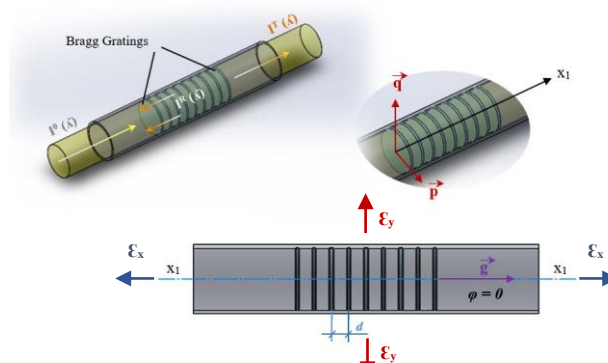
### 1. INTRODUCCIÓN.

La Subdirección General de Sistemas Navales (SGSN) del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) se encuentra en el Centro de Experiencias Hidrodinámicas de El Pardo (CEHIPAR), considerado como Infraestructura Científica y Técnica Singular (ICTS). Además de la hidrodinámica, en este centro existe una línea de investigación aplicada a la industria naval y centrada en el estudio de materiales compuestos. Esta línea persigue la monitorización estructural en cascos de modelos de buques fabricados en materiales compuestos con FBGS. En este sentido, la implementación de técnicas de instrumentación para la monitorización de esfuerzos en dichos materiales es necesaria para detectar posibles daños debidos a diferentes causas que pueden ocurrir a lo largo de su vida útil. De tal manera, los resultados obtenidos en los ensayos a escala permitirán aplicar a buques reales las metodologías de fabricación e instrumentación estudiadas, con el fin de incrementar su seguridad y optimizar su mantenimiento. En este trabajo se han caracterizado los FBGS a nivel de laboratorio, para estudiar la influencia en las señales de salida de los sensores de cargas transversales ante un estado biaxial cuasi-estático. Para su estudio, se han fabricado probetas cruciformes basadas en diseños estudiados anteriormente por el Grupo COMES de la UCLM [1, 2]. Los FBGS instalados han sido embebidos en la capa de simetría del laminado, midiendo el campo de deformaciones en la zona central de la probeta. Se han ensayado cuatro estados de deformación fija en la dirección longitudinal de la fibra (500, 1000, 1500 y 2000 microdeformaciones), variando la deformación transversal en el rango de 0 a 4000 microdeformaciones,

en intervalos de 500. Se han instalado tres sensores FBG con distintos recubrimientos: ormocer, poliamida y acrílico. Por último, se ha realizado una comparativa entre los cuatro estados de deformación longitudinal para cada recubrimiento.

### 2. MOTIVACIÓN.

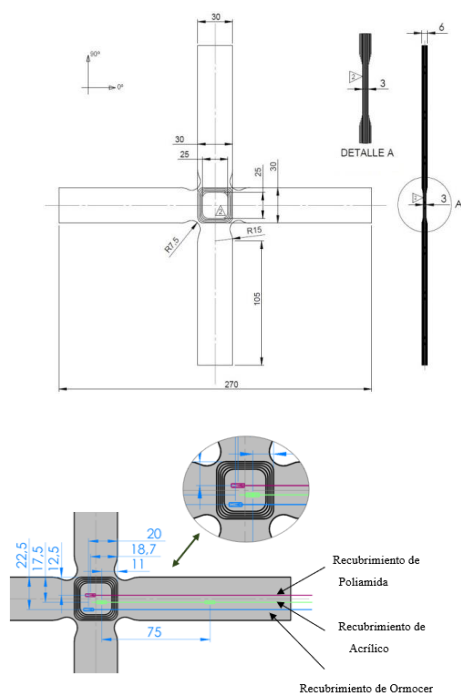
El conocimiento que se tiene sobre la respuesta de los FBGS se ha obtenido tradicionalmente de forma experimental a través de ensayos estándar uniaxiales de tracción, con FBGSs adheridos a la superficie o embebidos, con y sin recubrimiento, aplicando un factor de corrección  $K$  dependiente de la naturaleza mecánica del material [3,4]. En el cálculo de este factor de corrección  $K$  se ha obviado la influencia de las cargas transversales en la longitud de onda de Bragg (ver figura 1). Pero no existen suficientes trabajos sobre la caracterización de estos sensores ante cargas biaxiales, así como la influencia del material de recubrimiento en la respuesta del sensor.



**Figura 1.** Esquema de un FBGS.

### 3. MATERIAL, SENSORES Y PROBETAS.

El laminado de CFRP se ha realizado por vía húmeda en el laboratorio de Materiales Compuestos del INTA. Se ha utilizado cinta unidireccional UTC-200 g/m<sup>3</sup> y resina epoxi Ampreg-26 con una configuración de laminado simétrico cuasi-isótropo  $[0, 90]_s$  de 20 capas. Cada cinco láminas, se ha realizado un proceso de compactación en vacío (250 – 400 mbar) con una duración aproximada de 20 min. Por último, se ha realizado un proceso de curado y postcurado. El proceso de curado ha consistido en un vacío continuo entre 700–800 mm Hg en una sala a temperatura de 20 °C, durante un tiempo de 36 horas. Después, se ha realizado un proceso de curado en estufa de circulación hasta una temperatura de 50 °C, con una rampa de pendiente máxima de calentamiento de 3 °C/min y manteniendo una meseta isotérmica a  $50 \pm 5$  °C, por un tiempo de 16 horas. Se han dejado enfriar los paneles dentro de la estufa hasta temperatura ambiente, antes de manipularlas. Una vez curados los paneles, se ha realizado el mecanizado de las probetas en una fresadora. Durante el laminado, en el plano de simetría, se han embebido tres FBGSs con recubrimiento de ormocer, poliamida y acrílico instalados en la capa de simetría, con unos diámetros de 220, 160 y 250 µm respectivamente (Figura 2). El mecanizado por CNC ha consistido en la obtención de la zona de mecanizado de la zona central de la probeta por ambas caras y de un contorneado exterior, según diseño de la probeta (figura 2). Para finalizar y antes de realizar los ensayos, se ha procedido a su digitalización, aplicando un brazo de medición láser escáner de gran precisión, marca *Hexagon Metrology* de siete ejes del INTA, cuya finalidad ha sido controlar dimensionalmente su acabado, entre el CAD de la probeta y la propia probeta mecanizada.

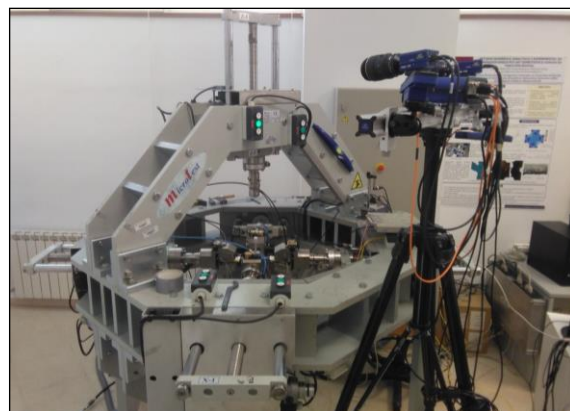


**Figura 2.** Geometría de la probeta y distribución de los FBGS.

### 4. EQUIPO DE ENSAYOS.

En cuanto al equipamiento experimental, se ha utilizado una máquina triaxial, equipamiento de extensometría (galgas extensométricas y caja de extensometría marca KYOWA), un interrogador de fibra óptica cuasi-distribuida marca HBM y un sensor extrínseco (videoextensómetro).

La máquina de ensayos triaxial de la ETS de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, tiene la capacidad de realizar ensayos de tracción-compresión en las tres direcciones del espacio. Consta de un conjunto de seis actuadores electromecánicos enfrentados dos a dos en cada uno de los tres ejes. Estos actuadores se pueden utilizar de forma sincronizada en cualquiera de las tres direcciones del espacio, lo que permite la realización de ensayos uniaxiales, biaxiales y triaxiales en función del tipo de experimento. La capacidad máxima de la máquina es de 50 kN por eje.



**Figura 3.** Máquina triaxial de la ETS de Ingeniería Industrial de Ciudad Real, UCLM.

### 5.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.

A continuación, se muestran las gráficas de los cuatro estados de deformación longitudinal ensayados (500, 1000, 1500 y 2000 microdeformaciones). Antes de iniciar los ensayos biaxiales, se ha adherido una de las caras de la probeta una galga extensométrica como sistema de referencia de las mediciones (figura 4). En las siguientes gráficas, las curvas de color rojo representan a las deformaciones longitudinales y las curvas de color azul a las deformaciones transversales. (figura 5).



**Figura 4.** Instalación de la galga extensométrica en la probeta ensayada.

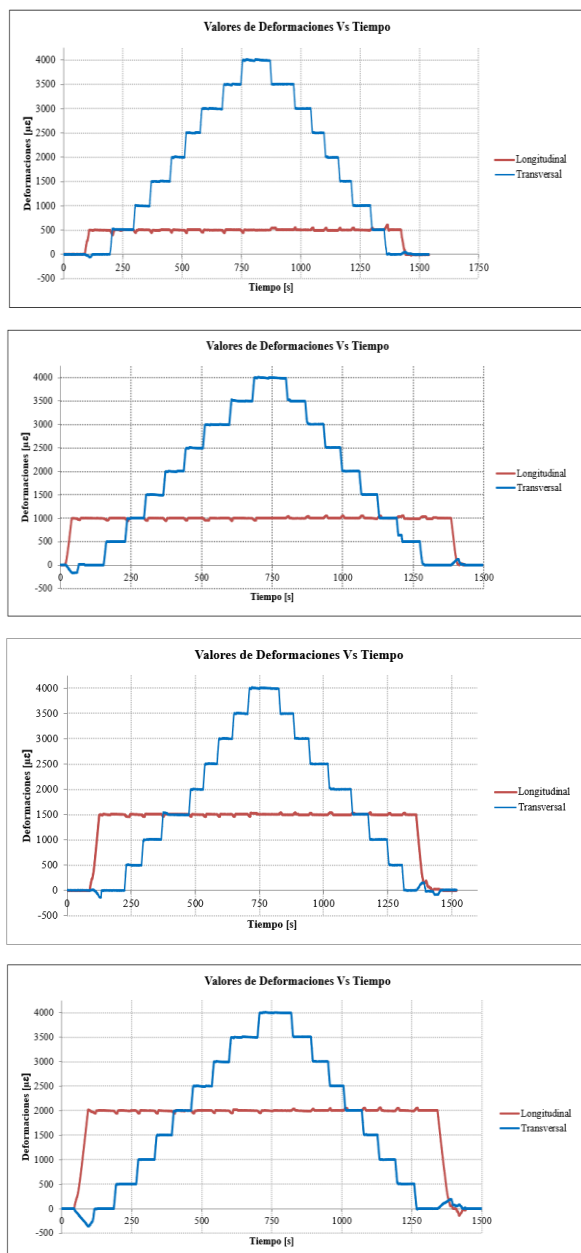


Figura 5. Estados de deformación ensayados.

En la Figura 6 se representa el comportamiento de los tres tipos de sensores de fibra óptica en uno de los ensayos realizados.

En las Tablas 1-4 se muestran, para cada estado de carga, la variación de longitud de onda de Bragg, expresada en picómetros y su equivalencia en microdeformaciones. Su conversión a unidades de deformación ( $1 \mu\epsilon \sim 1,2 \text{ pm}$ ) se encuentra justificada por estudios realizados en materiales transversalmente isótropos ante cargas uniaxiales [3, 4]. Nótese que en la Tabla 1 se han expuestos los valores máximos obtenidos en los ensayos realizados para este estado de carga. Se observa que los valores obtenidos en las Tablas 2, 3 y 4, correspondientes a los estados de carga 1000, 1500 y 2000 microdeformaciones, presentan una dispersión más estable en el rango de 10 – 20 %.

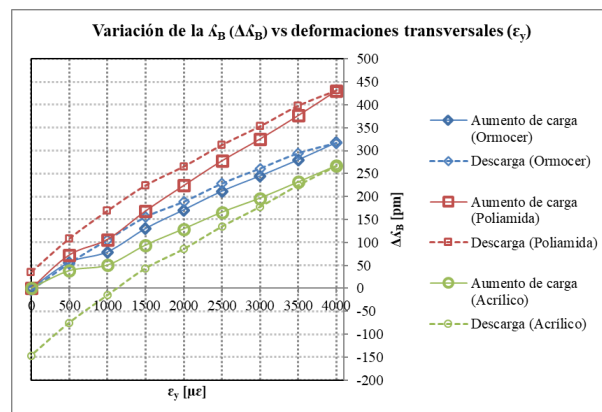


Figura 6. Comportamiento de los FBGS.

Tabla 1. Estado de deformación de 500  $\mu\epsilon$ .

$\lambda_B=1,2\text{pm} \sim 1\mu\epsilon$	pm	$\mu\epsilon$	Influencia %
ORMOCER	305	255	50,9
POLIAMIDA	368	306	61,3
ACRÍLICO	291	243	48,6

Tabla 2. Estado de deformación de 1000  $\mu\epsilon$ .

$\lambda_B=1,2\text{pm} \sim 1\mu\epsilon$	pm	$\mu\epsilon$	Influencia %
ORMOCER	250	208	20,8
POLIAMIDA	221	184	18,4
ACRÍLICO	197	164	16,4

Tabla 3. Estado de deformación de 1500  $\mu\epsilon$ .

$\lambda_B=1,2\text{pm} \sim 1\mu\epsilon$	pm	$\mu\epsilon$	Influencia %
ORMOCER	209	174	11,6
POLIAMIDA	253	211	14,0
ACRÍLICO	139	116	7,7

Tabla 4. Estado de deformación de 2000  $\mu\epsilon$ .

$\lambda_B=1,2\text{pm} \sim 1\mu\epsilon$	pm	$\mu\epsilon$	Influencia %
ORMOCER	308	257	12,8
POLIAMIDA	278	231	11,6
ACRÍLICO	189	158	7,9

## 6.- CONCLUSIONES.

De este estudio se extraen las siguientes conclusiones para FBGS con recubrimientos ormocer, poliamida y acrílico, ante un estado de cargas biaxiales cuasi-estático en el plano:

- La longitud de onda de Bragg aumenta al aplicar cargas transversales de tracción, siendo constante la carga longitudinal.
- Los valores de salida observados en los FBGS dependen del material de recubrimiento. Al analizar los ensayos tanto en carga como en descarga, se observa el fenómeno de histéresis en los tres sensores, siendo éste más pronunciado en el recubrimiento acrílico. También se observa que el recubrimiento de acrílico tiene una menor influencia ante cargas transversales frente al material de ormocer y de poliamida.
- En la campaña de ensayos de 500 microdeformaciones (en el intervalo de menor deformación longitudinal), la influencia en tanto por ciento es muy elevada. Los resultados obtenidos tienen una acusada dispersión. Esta dispersión se debe a la importante diferencia de deformación generada en la dirección longitudinal frente a la transversal. En términos generales, para el rango de deformación estudiado, se ha obtenido una influencia en la carga transversal del 10 – 20 %.

## 7.- REFERENCIAS.

- [1] Serna Moreno, M. C. y otro (2011). “Failure envelope under biaxial tensile loading for chopped glass-reinforced polyester composites”, Composites Science and Technology, Elsevier.
- [2] Serna, M.C. y otros (2013). “Failure strain and stress fields of a chopped glass-reinforced polyester under biaxial loading”, Composite Structures, 103, 27-33.
- [3] Van Steenkiste, R. J. y otro (1997). “Strain and Temperature Measurement with Fiber Optic Sensors”, Technomic Publishing Company.
- [4] Frövel, M. (2006). “Sensores de fibra óptica tipo redes de Bragg embebidos en material compuesto para medir deformaciones y temperaturas criogénicas”, Tesis Doctoral, UPM. Madrid.

## PROYECTOS DE INNOVACIÓN DOCENTE EN CIENCIA DE LOS MATERIALES. GRUPO COMES

*J.L. Martínez<sup>1</sup>, M.C. Serna<sup>2</sup>, M.A. Caminero<sup>1</sup>, A. Romero<sup>2</sup>, G.P. Rodríguez<sup>1</sup>, S. Horta<sup>2</sup>, J.J. López<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>ETSII-CR. UCLM, [Juanluis.martinez@uclm.es](mailto:Juanluis.martinez@uclm.es)

<sup>2</sup>EIIA-To. UCLM

**Resumen:** El Grupo COMES de la Universidad de Catilla-La Mancha (UCLM) está formado por profesores de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial (ETSII) de Ciudad Real y de la Escuela de Ingeniería Industrial y Aeroespacial (EIIA) de Toledo. En el presente trabajo se recogen los últimos proyectos desarrollados por los profesores del Grupo en la ETSII y relacionados con la docencia en la asignatura de Ciencia de los Materiales. De tal manera, en el proyecto denominado “Aula taller para fabricación y diseño de materiales compuestos reforzados con fibra” se llevaron a cabo seminarios teórico-prácticos para proporcionar al estudiante formación sobre el proceso de fabricación y caracterización mecánica de materiales compuestos reforzados con fibra. Por otro lado, en el proyecto denominado “Aplicación de una herramienta de votación interactiva como innovación docente” se usaron diferentes dispositivos para sondear en tiempo real las respuestas de los estudiantes ante cuestiones formuladas por el profesor.

**Palabras clave:** workshop, trabajo en equipo, TIC, innovación docente.

### 1. AULA TALLER. WORKSHOP.

Los materiales compuestos son cada vez más utilizados en sustitución de los materiales tradicionales (acero, aluminio, madera) en numerosas aplicaciones industriales (aeronaves, ferrocarriles, aerogeneradores, construcción) debido a su carácter innovador y a las características que proporcionan. El conocimiento en profundidad de los fundamentos básicos para el diseño y fabricación de laminados con unas determinadas propiedades mecánicas puede llegar a ser de gran utilidad para el estudiante durante su futura vida profesional [1,2]. El creciente interés industrial en la utilización de materiales compuestos ha motivado que desde el Grupo COMES se desarrollen actividades docentes específicas sobre el estudio de los materiales compuestos. El proyecto denominado “Aula taller para fabricación y diseño de materiales compuestos reforzados con fibra” ha buscado proporcionar al estudiante formación, teórica y práctica, sobre el proceso de fabricación y caracterización mecánica de materiales compuestos reforzados con fibra de vidrio y de carbono. La metodología de trabajo propuesta ha consistido en realizar sesiones teórico-prácticas en forma de workshop (aula-taller) como complemento a la docencia recibida por los estudiantes a lo largo de sus estudios de Ingeniería. Los talleres de trabajo han permitido una participación activa del estudiante en todas las fases del proceso de diseño, fabricación y caracterización del material.

#### 1.2 Objetivos.

Este proyecto ha perseguido que el estudiante aplique a una situación práctica los conocimientos de Ciencia de los Materiales adquiridos durante sus estudios de Ingeniería. En concreto, se ha planteado mejorar el conocimiento sobre el comportamiento de los materiales

compuestos a partir de los resultados experimentales y teóricos. Así mismo, los principales objetivos han sido:

- El diseño teórico de laminados con distintas configuraciones quasi-isótropas y ortótropas.
- El apilado manual de laminados de material compuesto a partir del material base (prepreg) y el curado en una prensa de platos calientes.
- Caracterización mecánica de los laminados fabricados según normativa vigente.
- Comparar el comportamiento experimental con el calculado de forma teórica.
- Fomentar la capacidad de trabajo en equipo a través de talleres prácticos.

#### 1.3 Actividades y metodología.

En todas las actividades, se ha fomentado una participación activa del estudiante enfocando las sesiones en forma de aula-taller. Las actividades realizadas se clasifican en:

- Sesiones teóricas, presentan los distintos tipos de materiales compuestos existentes en función del tipo de matriz, de fibra y de su disposición dentro de la matriz, relacionándolos con sus principales aplicaciones industriales. Estas actividades persiguen transmitir las bases del comportamiento ortótropo de los materiales compuestos y el procedimiento teórico para el cálculo de propiedades equivalentes de los laminados. Los conocimientos teóricos adquiridos se han utilizado para diseñar laminados con unas propiedades determinadas.
- Sesiones prácticas (taller de fabricación), permiten que los participantes fabriquen los laminados



diseñados y calculados en las sesiones de teoría. En estas sesiones se presenta el proceso completo de fabricación manual de laminados a partir del material base, desde la manipulación manual hasta la aplicación del ciclo de curado correspondiente.

- Sesiones prácticas (taller de ensayos). Mediante la campaña de ensayos los participantes comprueban de forma experimental que los laminados fabricados anteriormente tienen las propiedades calculadas de forma teórica.
- Visitas a empresas fabricantes de materiales compuestos de la región. Revestimientos Luna-Freire, dedicada a la fabricación de material compuesto reforzado con fibra de vidrio de aplicación directa en la industria ferroviaria. Airbus, dedicada a la elaboración de materiales compuestos reforzados de fibra de carbono para el fuselaje de aviones comerciales.

#### 1.4 Resultados del proyecto.

Los participantes han comprendido desde un punto de vista ingenieril la importancia de los materiales compuestos en sectores industriales punteros. Los estudiantes han adquirido los conocimientos necesarios para identificar y clasificar los materiales compuestos, diseñar, calcular y comprobar su comportamiento de forma práctica.

A raíz del interés suscitado entre los participantes, la asistencia a los talleres creados ha dado pie a la realización de diversos Trabajos Fin de Estudios en colaboración con empresas que trabajan dentro del ámbito de los materiales compuestos como Vestas Blades.

## 2. VOTACIÓN INTERACTIVA.

La sociedad actual vive en la era de la Tecnología de la Información y la Comunicación (TIC) y ha definido un nuevo concepto de enseñanza, dentro del cual herramientas como pizarras digitales, aplicaciones para teléfonos móviles, repositorios “on line” y aulas virtuales tienen su máxima aplicación [3]. Hoy en día es normal utilizar diferentes medios como smartphones, redes sociales o internet para comunicarse con inmediatez y estar informado cuándo y dónde se necesite [4]. Estas herramientas usadas como apoyo docente permiten y ayudan al profesor en su labor educadora, facilitando la transmisión del conocimiento al alumnado y favoreciendo la innovación curricular [5]. De tal forma, la utilización de dichas tecnologías digitales en el aula conlleva la renovación del método de enseñanza, motivando a los estudiantes para que logren los objetivos marcados. En este sentido se ha desarrollado un proyecto consistente en la aplicación de un sistema de votación interactiva como herramienta docente. Esta herramienta, ante las preguntas planteadas en una sesión teórica y/o práctica, permite recibir las respuestas de los estudiantes en tiempo real a través de diferentes terminales, entre ellos sus propios smartphones. Con el uso de dicho sistema de votación

se ha buscado potenciar el grado de atención de los estudiantes a la lección impartida y proporcionar al profesor información instantánea del progreso de éstos, así como la posibilidad de recopilar los resultados creando informes de seguimiento.

La principal ventaja didáctica que presenta el uso de una herramienta de votación interactiva es poder conocer de forma instantánea el grado de comprensión por parte de los estudiantes de los contenidos de la asignatura explicados en clase. Esto redundará en una docencia dinámica y flexible, avanzando más rápido en la explicación de conceptos comprendidos correctamente y repasando detenidamente la parte del temario de mayor dificultad para el estudiante. Además, sondear el progreso de los estudiantes en tiempo real permite al profesor encontrar casos aislados de estudiantes con alguna dificultad particular, detectar conceptos erróneos o vicios aprendidos previamente que son arrastrados desde cursos anteriores e incluso descubrir errores cometidos en la organización o coordinación del Plan de Estudios.

Desde el punto de vista del estudiante, los alicientes para utilizar esta herramienta frente a otros procedimientos tradicionales (como preguntas a viva voz o en la pizarra) son por un lado tener la posibilidad de contestar a las preguntas del profesor de forma anónima, aunque el profesor sí conozca la autoría de las respuestas. De esta manera, se evita que el miedo al fracaso que el estudiante puede experimentar paralice su participación en clase. Y por otro lado utilizar recursos didácticos novedosos que permitan a los estudiantes unir el ámbito social con el académico, dando cabida al proceso de enseñanza-aprendizaje en su vida cotidiana.

#### 2.2 Objetivos.

Como principal objetivo se ha planteado incluir una herramienta de votación interactiva en la docencia de la asignatura de “Ciencia de los Materiales” en el “Grado en Ingeniería Eléctrica” de la ETSII. De forma paralela se ha buscado alcanzar los siguientes objetivos específicos en la asignatura indicada:

- Actualizar los recursos didácticos y la metodología docente empleada a la realidad social del uso de herramientas TIC de forma cotidiana.
- Aumentar la Tasa de éxito de la asignatura estudiada en el proyecto gracias al aumento de la participación de los estudiantes durante la clase.
- Servir como ejemplo de innovación docente mediante el uso de herramientas TIC para otras asignaturas del Plan de Estudios del “Grado en Ingeniería Eléctrica”.
- Familiarizar a la comunidad educativa de la ETSII-UCLM con nuevas herramientas que fomenten la participación de sus miembros en la votación de decisiones comunes.



### 2.3 Actividades y metodología.

El proyecto, como se ha mencionado anteriormente, consiste en la aplicación de una herramienta de votación interactiva (*TurningPoint®*) en la docencia de la asignatura “Ciencia de los Materiales”. Esta aplicación desarrollada por la empresa *Turning Technologies LLC* permite mediante un único interfaz crear y editar contenidos y listas de participantes, gestionar datos, administrar resultados y elaborar informes. Según las necesidades logísticas o la metodología seguida, existen tres entornos diferentes: sondeo *PowerPoint®*, sondeo Dondequiera y sondeo Autorregulado. Al iniciar el programa aparece la ventana panel de control de *TurningPoint®*, dónde la información se clasifica en tres pestañas (Sondeo, Contenido y Gestionar).

En la Figura 2.1 se muestra la ventana panel de control de *TurningPoint®* con la pestaña Sondeo seleccionada, desde aquí se puede elegir entre los tres tipos de entorno de sondeo mencionados y también se muestran los participantes y el contenido en sendas ventanas situadas a la izquierda. En la ventana mostrada también se pueden configurar los dispositivos de respuesta (receptor por radio frecuencia y/o aplicación para dispositivos móviles *ResponseWare®*) y ajustar las preferencias del software. Con la pestaña “Contenido” seleccionada se pueden editar las preguntas o encuestas a realizar y si se selecciona la pestaña “Gestionar” el programa nos permite clasificar diferentes grupos de participantes.



**Figura 2.1.** Panel de control de *TurningPoint®*. (<http://www.turningtechnologies.com>)

El Proyecto se centra en el uso del sondeo *PowerPoint®* para recibir las respuestas en tiempo real de los estudiantes ante una pregunta formulada en clase por el profesor. A continuación, las respuestas globales de los estudiantes se visualizan en una gráfica insertada en la propia presentación, potenciando su atención y comprobando su nivel de comprensión en comparación con el del resto de compañeros. De esta forma, *TurningPoint®* se integra en el software *PowerPoint* del paquete *Microsoft Office®*, permitiendo crear y evaluar diferentes ejercicios o cuestiones desde la propia presentación de *PowerPoint*. Además, mediante esta aplicación se propone realizar tareas de evaluación y seguimiento del alumnado (asignar notas, generar informes y listas de asistencia, comparación de resultados, portabilidad de datos), así como orientar la presentación en función de las respuestas recibidas (bifurcación condicional). Con el fin de agilizar el uso

de esta herramienta, en el proceso de instalación del software *TurningPoint®*, se ha elegido la opción de “arranque simultáneo” para que a la vez que se abra cualquier presentación en *PowerPoint* se ejecute *TurningPoint®*. Así, el profesor únicamente se debe centrar en editar su presentación en *PowerPoint*, apareciendo *TurningPoint®* como una alternativa más en la “cinta de opciones”. Desde un documento de presentación de *PowerPoint*, se accede a todas las acciones que se pueden realizar con *TurningPoint®* para el sondeo *PowerPoint®* clasificadas en cinco grupos; Contenido, Participantes, Sondeo, Sesiones y Software.

En cuanto a los requisitos técnicos necesarios, *TurningPoint®* funciona en la mayoría de los equipos informáticos. A pesar de ello, existen algunas especificaciones básicas de software y hardware que debe cumplir nuestro equipo y que se pueden consultar en la página web de la empresa desarrolladora del software ([www.turningtechnologies.com](http://www.turningtechnologies.com)). Para que los estudiantes envíen sus respuestas al profesor y éstas sean registradas por *TurningPoint®*, existen dos dispositivos compatibles con el sondeo *PowerPoint®* (*ResponseCard®* y *ResponseWare®*). *ResponseCard®* es un *clicker* que se conecta al equipo informático donde el profesor ejecuta la presentación por radio frecuencia y que es utilizado individualmente por cada alumno (ver Figura 2.2 (a)). *ResponseWare®* es una aplicación para dispositivos móviles (compatible con *Android®*, *IOS®*, *Windows®*) que permite a los estudiantes que utilicen sus smartphones a través de Internet como un *ResponseCard®* virtual (ver Figura 2.2 (b)). Mediante dicha aplicación, los estudiantes pueden responder a diferentes preguntas y enviar inmediatamente la información al profesor para ser visualizada en la presentación.



(a)



(b)

**Figura 2.2.** (a) *ResponseCard®*, (b) *ResponseWare®*. (<http://www.turningtechnologies.com>)

Debido al aumento del uso entre los estudiantes de multitud de aplicaciones en su smartphone con diferentes fines y a la amplia disponibilidad de conexiones inalámbricas a Internet que tienen a su alcance, *ResponseWare®* es una buena opción como dispositivo de respuesta por su sencillez de uso y por ser gratuita su descarga. Además, esta aplicación permite a los estudiantes utilizar en clase como herramienta docente lo que fuera de ella usan con fines lúdicos y para establecer relaciones sociales. Por ello, en este Proyecto se propone el uso de la aplicación

*ResponseWare*® en los propios smartphones de los estudiantes como dispositivo de respuesta. Para ello, además de descargar la aplicación e instalarla en su dispositivo, cada estudiante debe registrarse para obtener una cuenta de acceso (usuario y contraseña) con la que conectarse a la sesión de *TurningPoint*®. De esta forma queda vinculado el dispositivo de cada estudiante a la sesión iniciada en la presentación *PowerPoint* del profesor y las respuestas que seleccionen en cada smartphone aparecen reflejadas en dicha presentación. Adicionalmente, existe la posibilidad de utilizar dispositivos *ResponseCard*® en entornos mixtos a la vez que *ResponseWare*®, sin existir problemas de compatibilidad entre ambos.

Para desarrollar este proyecto se recurre a una metodología diferente a la metodología tradicional utilizada en la enseñanza de la asignatura “Ciencia de los Materiales”, evitando, en la medida de lo posible, las clásicas lecciones magistrales. La metodología utilizada, en cuanto a la posición del estudiante ante el proceso enseñanza-aprendizaje, se fundamenta en el método heurístico y concibe al profesor como el orientador del estudiante para que éste comprenda las ideas transmitidas antes de fijarlas. Este método implica la justificación y demostración teórica de dichas ideas tanto si son expuestas por el profesor como si es el estudiante quien las descubre. En la práctica de esta metodología se pueden utilizar diferentes recursos didácticos; en este proyecto se ha aplicado una herramienta TIC mediante la que los estudiantes son participantes en el proceso de enseñanza, siendo el profesor un mediador entre los contenidos y estos. Dicha herramienta, también sirve de apoyo para realizar la evaluación continua por parte del profesor y para que el estudiante se autoevalúe.

La duración total de cada sesión utilizada para impartir las asignaturas indicadas es de 50 minutos. Así, la metodología propuesta en este proyecto se ceñirá a este espacio temporal, debido a que se propone el uso de la herramienta de votación interactiva como medio para responder en clase a una determinada cuestión planteada por el profesor. Cada sesión comienza con un repaso de 10 minutos de duración sobre la sesión anterior. En este tiempo el profesor comenta los temas clave explicados anteriormente, para poner en situación a los estudiantes, dedicando la primera mitad del tiempo de repaso a esta labor. Después se solicita a los estudiantes su participación, consultando dudas o curiosidades, completando así la segunda mitad de esta sección de repaso. En esta segunda mitad del tiempo de repaso, el profesor debe sondear las dudas y problemas de los estudiantes y para ello se propone utilizar la herramienta de votación interactiva.

Durante los 20 minutos siguientes el profesor explica la parte de teoría que corresponda, intercalando dicha explicación con la propuesta y/o resolución de ejercicios prácticos relacionados con ésta, en los cuales puede solicitar la participación de los estudiantes. A continuación, se proponen ejercicios prácticos y teórico-prácticos para que sean resueltos en el aula por los estudiantes de manera individual durante 20 minutos.

Los últimos 10 minutos de clase se destinan a corregir los anteriores ejercicios, así como a resolver las dudas que puedan haber surgido. La corrección de los ejercicios se lleva a cabo en dos fases: en la primera se propone utilizar la herramienta TIC preguntando por el resultado final. Tras hacer público el resultado de los ejercicios, en la segunda fase se comprueba éste mediante la correspondiente demostración realizada por el profesor en la pizarra o por algún estudiante. Opcionalmente y dependiendo del tema, en los minutos finales de la clase, se propone alguna cuestión, problema o trabajo para realizar en casa, a modo de complemento de lo explicado en clase o de anticipo de lo que se va a explicar en la siguiente sesión. Aunque los tiempos indicados son aproximados y el profesor puede incidir más o menos en un tema según su criterio, la herramienta de votación interactiva se utilizará en las situaciones propuestas para aumentar su repercusión entre los estudiantes. Para la metodología indicada, es muy importante que el profesor proporcione a los estudiantes una orientación precisa para enfrentarse y resolver los distintos problemas planteados.

## 2.4 Resultados del proyecto.

El objetivo principal de incluir una herramienta de votación interactiva en la docencia de la asignatura mencionada anteriormente se ha alcanzado a lo largo de dos fases o cursos académicos. Con las actividades desarrolladas se ha conseguido trasladar el uso de la herramienta TIC a otras asignaturas del plan de estudios del “Grado en Ingeniería Eléctrica” e incluso a otros estudios como el “Grado en Ingeniería Electrónica Industrial y Automática” y el “Grado en Arquitectura” en la Escuela de Arquitectura de Toledo.

Además de los resultados académicos, a medida que se ha desarrollado el proyecto se ha dado difusión en la comunidad educativa de la ETSII-UCLM sobre la herramienta utilizada, compartiendo los resultados de la experiencia y proponiendo su uso para la votación de cuestiones comunes en la Escuela.

## 9.- REFERENCIAS

- [1] López Alba, E., Felipe Sesé, L., Almazán Lázaro, J.A., Vasco-Olmo, J.M., Díaz-Garrido, F.A., “Teaching methodology to study and manufacture composite materials and their use in the industry”, ICERI2015 Proceedings, pp. 7874-7881, 2015.
- [2] Prolongo, S.G., Sánchez, M., Ureña, A., “New activities for approaching the university students to the industry”, ICERI2012 Proceedings, pp. 1154-1155, 2012.
- [3] UNESCO, “Estándares de competencias en TIC para docentes”. 2008.
- [4] Tokuhamma-Espinosa, T., “Mind, Brain, and Education Science: A Comprehensive Guide to the New Brain-Based Teaching”, W. W. Norton & Company, 2010.
- [5] Pérez Sanz, A., “Escuela 2.0. Educación para el mundo digital”, Revista de Estudios de Juventud, 92, 2011.

## TiS<sub>3</sub> para la producción de hidrógeno en electrolitos alcalinos: efecto del recubrimiento con TiO<sub>2</sub> y BCN

*N. Jiménez-Arévalo<sup>1</sup>, E. Flores<sup>2</sup>, A. Giampietri<sup>3</sup>, M. Sbroscia<sup>3</sup>, M. G. Betti<sup>3</sup>, C. Mariani<sup>3</sup>, F.J. García-García<sup>4</sup>, J. R. Ares<sup>1</sup>, I. J. Ferrer<sup>1,5</sup>, F. Leardini<sup>1,5</sup>.*

<sup>1</sup>Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid, España.

[nuria.jimenez@uam.es](mailto:nuria.jimenez@uam.es)

<sup>2</sup>Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y Estudios Avanzados, 97310, Mérida, México.

<sup>3</sup>Dipartimento di Fisica, Università di Roma 'La Sapienza', I-00185, Roma, Italia.

<sup>4</sup>ICTS- Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid, España.

<sup>5</sup>Instituto Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid, España.

**Resumen:** En este trabajo se investiga el uso de nanohilos de trisulfuro de titanio (TiS<sub>3</sub>) cubiertos de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como fotoelectrodos para la descomposición del agua en medio alcalino. Estas heteroestructuras se han obtenido mediante tratamientos térmicos que permiten controlar el espesor y la estructura de la capa de óxido variando el tiempo y la atmósfera del tratamiento. Se ha comprobado que ambos parámetros influyen en las propiedades fotoelectroquímicas de las muestras. La capa de óxido debe ser suficientemente delgada para dejar pasar los portadores de carga, pero lo suficientemente gruesa para proteger frente a la corrosión. Al mismo tiempo, una capa amorfa funciona mejor que una cristalina. Finalmente, se ha investigado el efecto de depositar una capa electrocatalizadora de borocarbonitruro (BCN) en la transferencia de carga. Este trabajo abre las puertas a la creación de materiales para la descomposición del agua más eficientes y duraderos en medios alcalinos.

**Palabras clave:** TiS<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, borocarbonitruro, heteroestructuras, fotoelectrólisis, generación de hidrógeno.

### 1. INTRODUCCIÓN.

Actualmente el uso de hidrógeno como vector energético es una tecnología muy prometedora para la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>. En 1972, Fujishima y Honda descubrieron la descomposición fotoasistida del agua en oxígeno e hidrógeno usando TiO<sub>2</sub> como fotoánodo [1]. Desde entonces, muchos grupos de investigación centran sus esfuerzos en el diseño de nuevos materiales para este fin.

El trisulfuro de titanio (TiS<sub>3</sub>) es un material prometedor para la producción de hidrógeno cuando se usa con un agente de sacrificio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) [2]. En ese proceso, el TiS<sub>3</sub> se usa como fotoánodo para la oxidación del agente de sacrificio. Sin embargo, debido a su descomposición en electrolitos fuertemente alcalinos, como el KOH, nunca se ha utilizado como fotoánodo para la reacción de evolución de oxígeno asociada a la descomposición del agua. En este artículo, inspirados por el trabajo de Hu [3], se ha conseguido proteger el TiS<sub>3</sub> con una capa de TiO<sub>2</sub> que permite su utilización en KOH 0.1 M.

Las heteroestructuras de TiS<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> se han caracterizado detalladamente, habiéndose constatado que el tiempo y la atmósfera de oxidación afectan al espesor y estructura de la muestra, respectivamente. Si oxidamos en aire, obtenemos un TiO<sub>2</sub> amorfo, mientras que, si lo hacemos en una atmósfera de argón con una cantidad de oxígeno residual, obtenemos una estructura cristalina.

Con el fin de mejorar la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito, se ha crecido una capa de

borocarbonitruro (BCN) sobre dichas heteroestructuras. El BCN es un buen electrocatalizador para la reacción de descomposición del agua [4,5], es más barato y cubre más área que las nanopartículas metálicas que se usan comúnmente para ese fin [3].

Finalmente, hemos investigado las propiedades de las estructuras de TiS<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> y TiS<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/BCN para la reacción de descomposición del agua. Se ha comprobado que el TiO<sub>2</sub> es una capa muy efectiva frente a la corrosión, lo que ha permitido medir por primera vez la fotorrespuesta y el potencial de banda plana del TiS<sub>3</sub> en KOH.

Los resultados obtenidos abren una ruta hacia el uso de heteroestructuras para la descomposición fotoelectrocatalítica del agua.

### 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

**Síntesis del TiS<sub>3</sub>:** Puede consultarse en [2].

**Oxidación del TiS<sub>3</sub>:** Se introducen las muestras de TiS<sub>3</sub> dentro de un tubo de cuarzo en el interior de un horno tubular. Se calientan a una temperatura en torno a 285°C-300 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Se han empleado dos atmósferas: aire, los extremos del tubo están abiertos; y argón, se conecta una línea de gas al tubo de cuarzo. En este último caso, se realiza primero una purga con un flujo de Ar de 200 sccm durante 1 h. Durante el tratamiento térmico se reduce el flujo a 100 sccm.

**Síntesis de la capa de BCN:** Puede consultarse en [4].

**Caracterización:** Los métodos y equipos utilizados para la caracterización son los mismos a los descritos en [5].

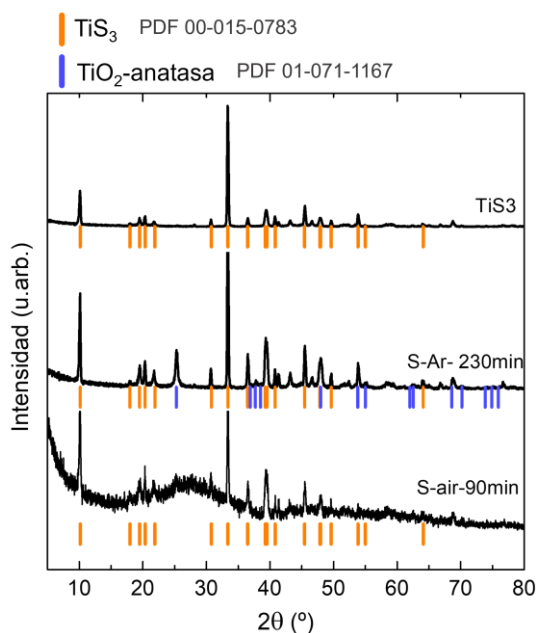
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización estructural, morfológica, composicional y óptica.

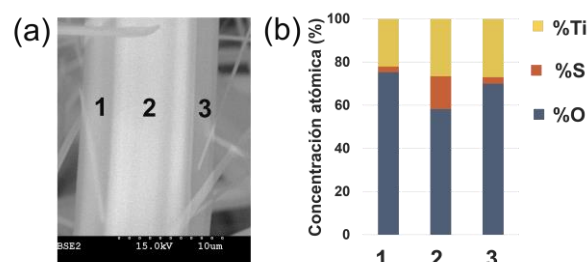
La influencia del tratamiento térmico y de la atmósfera empleada en la oxidación se ha investigado en primer lugar con difracción de rayos X (Figura 1). Las muestras oxidadas en atmósfera de Ar con oxígeno residual muestran la coexistencia de una fase monoclinica de  $\text{TiS}_3$  y una tetragonal de  $\text{TiO}_2$  (anatasa). Por otro lado, las muestras oxidadas en aire presentan solamente los picos del  $\text{TiS}_3$  y un pico ancho adicional centrado en  $2\theta=28^\circ$ , lo que sugiere la formación de una capa amorfa.

Con el fin de entender mejor cómo ocurre la oxidación en los hilos, se realizaron medidas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de dispersión de energía de rayos X (EDX) (Figura 2). En primer lugar, se observa una diferencia de contraste entre los bordes y el centro de los nanohilos oxidados (Figura 2a). Analizando la concentración atómica, se comprueba que hay una mayor concentración de oxígeno en los bordes y de azufre en el centro del hilo. Este efecto manifiesta la formación de una estructura *core-shell*, en la que el núcleo está formado por  $\text{TiS}_3$  y los bordes de  $\text{TiO}_2$ . Asimismo, sugiere la posibilidad de poder controlar el espesor de la capa de óxido con el tiempo de oxidación.

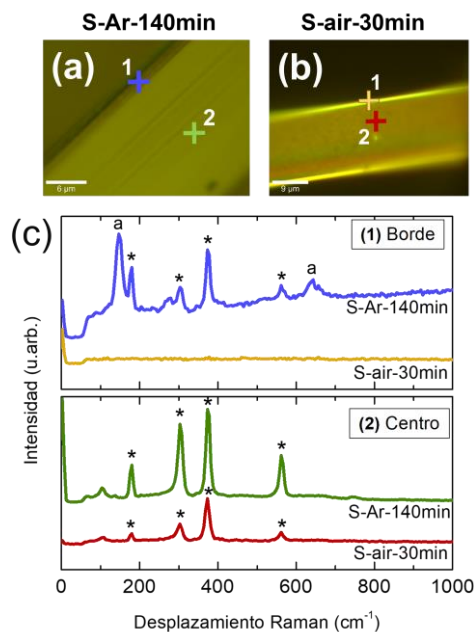
La espectroscopía Raman confirma la existencia de la estructura *core-shell* con diferentes características según la atmósfera de oxidación (Figura 3).



**Figura 1.** Difractograma de rayos X de una muestra de  $\text{TiS}_3$  (a) y una muestra de  $\text{TiS}_3$  oxidada en Ar 230 min (b) y en aire 90 min (c).



**Figura 2.** (a) Imagen de MEB para una muestra oxidada en aire 90 min. (b) Histograma con la concentración atómica de Ti, S y O para los bordes y el centro.



**Figura 3.** Imagen de microscopía óptica para muestra oxidada en (a) Ar durante 140 min y (b) aire durante 30 min. (c) Espectro Raman para los puntos indicados en (a) y (b). 1 en los bordes y 2 en el centro de los hilos.

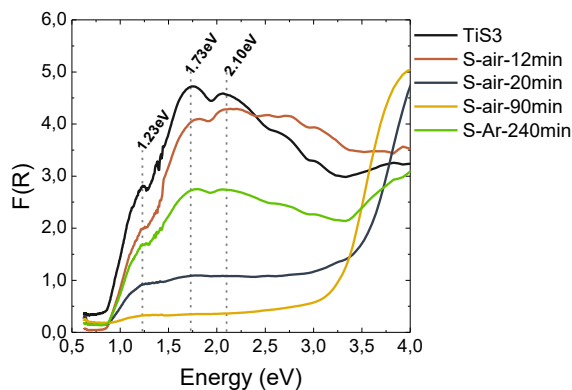
El espectro obtenido en el centro de dos hilos oxidados en Ar y aire, se corresponde con el del  $\text{TiS}_3$  ( $103\text{ cm}^{-1}$ ,  $175\text{ cm}^{-1}$ ,  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $370\text{ cm}^{-1}$ ,  $563\text{ cm}^{-1}$  y  $730\text{ cm}^{-1}$ ) [5]. Por otro lado, las diferencias entre ambas atmósferas de oxidación se hacen evidentes en los bordes de las muestras. La muestra oxidada en Ar (Figura 3b) manifiesta la presencia de anatasa con dos picos centrados en  $145\text{ cm}^{-1}$  y  $640\text{ cm}^{-1}$  [5]. Por otro lado, la muestra oxidada al aire no presenta ningún otro pico aparte del pico de desplazamiento Raman cero, lo que indica la presencia de una capa con estructura amorfa.

Se realizó una caracterización óptica mediante espectroscopía de reflectancia difusa. La reflectancia (R) se transformó a la función de Kubelka-Munk  $F(R)$ , la cual se asume proporcional al coeficiente de absorción. La Figura 4 muestra  $F(R)$  en función de la energía de los fotones.

Las muestras de  $\text{TiS}_3$ , S-air-12min y S-Ar-240min presentan claramente las bandas de absorción típicas del  $\text{TiS}_3$  en 1.23 eV, 1.73 eV y 2.10 eV [5]. Estas bandas, al igual que la absorción en el visible, disminuyen cuando aumenta el tiempo de oxidación, mientras que empieza



a aparecer una banda en la región ultravioleta asociada al  $\text{TiO}_2$  [5]. Este resultado evidencia que, para una misma atmósfera, a mayor tiempo de oxidación mayor será la capa de óxido. Asimismo, es interesante comprobar que una muestra oxidada en Ar durante 230 min presenta más absorción en el visible que una muestra oxidada en aire 20 min. Esto es un claro indicio de que la oxidación ocurre más rápidamente en aire, mientras que se ve limitada por la cantidad de oxígeno residual cuando oxidamos con un flujo de Ar.



**Figura 4.** Función de Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) obtenida de la reflectancia difusa para una muestra de  $\text{TiS}_3$  y muestras oxidadas en aire 12, 20 y 90 min y en Ar 240 min.

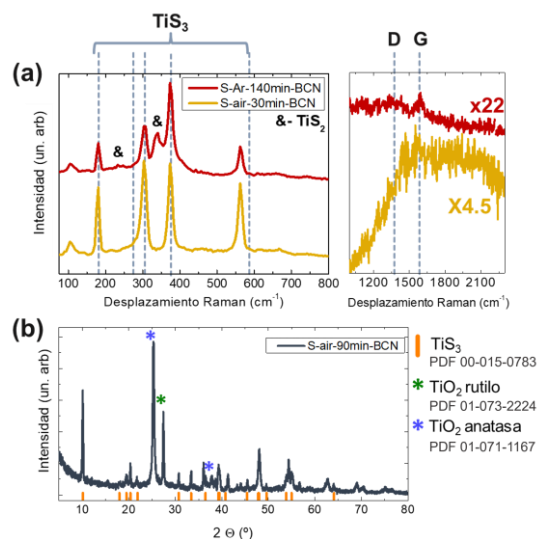
#### Crecimiento de capas de BCN

Se ha conseguido depositar capas ultradelgadas de BCN sobre las heteroestructuras de  $\text{TiS}_3/\text{TiO}_2$ . Los espectros Raman en dos muestras oxidadas en aire y Ar (Figura 5) evidencian la presencia de las bandas D ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) y G ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ), asociadas al BCN [4,5]. No obstante, se observa la aparición de algunos picos asociados al  $\text{TiS}_2$  en la muestra S-Ar-140min-BCN [6]. Con DRX se ha comprobado que la deposición química en fase vapor activada por microondas (P-DQV), técnica empleada en la síntesis del BCN, afecta a la estructura del  $\text{TiO}_2$ . En muestras oxidadas al aire, por ejemplo (Figura 5b), el patrón de difracción de rayos X muestra picos asociados a  $\text{TiO}_2$ -rutilo y  $\text{TiO}_2$ -anatasa, lo que sugiere la cristalización de la capa de  $\text{TiO}_2$  amorfa (Figura 1c).

#### Propiedades fotoelectroquímicas

La influencia de la capa de  $\text{TiO}_2$  en las propiedades fotoelectroquímicas de las heteroestructuras se ha investigado midiendo las fotocorrientes con una lámpara halógena. Tal y como se observa en la Figura 6a, las fotocorrientes son anódicas, lo cual concuerda con la naturaleza del  $\text{TiS}_3$  como semiconductor tipo n. El hecho de que se vea fotocorriente con luz blanca pone de manifiesto que los pares electrón hueco se están produciendo en el núcleo de  $\text{TiS}_3$  ya que el  $\text{TiO}_2$  es transparente a la luz visible. En la Figura 6b y c, se observa la influencia del espesor y la estructura de la capa de  $\text{TiO}_2$  en el valor de la fotocorriente. En primer lugar, una capa más gruesa de  $\text{TiO}_2$  da lugar a menores fotocorrientes. Los huecos que se fotogeneran en el  $\text{TiS}_3$  deben viajar por la capa de óxido hasta llegar a la superficie para oxidar el agua. Por lo que, incluso a pesar de que la capa de  $\text{TiO}_2$  permita el paso de la luz, si

esta no es lo suficientemente delgada, favorecería la posibilidad de la recombinación del par electrón-hueco.



**Figura 5.** (a) Espectros Raman de una muestra oxidada durante 140 min en Ar y otra oxidada 30 min en aire después de depositar una capa de BCN en su superficie. (b) Difractograma de rayos X de una muestra oxidada en aire después de depositar la capa de BCN.

En segundo lugar, también se observa que la estructura de la capa de óxido es crítica. Por ejemplo, la muestra S-Ar-240min presenta una capa de óxido más delgada que la de otras muestras oxidadas en aire (ver Figura 4), y sin embargo su fotocorriente es significativamente menor. Esto es sin duda debido a que la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  favorece la recombinación, en comparación con el  $\text{TiO}_2$  amorfo. Por otro lado, este efecto no es apreciable si la capa es realmente delgada.

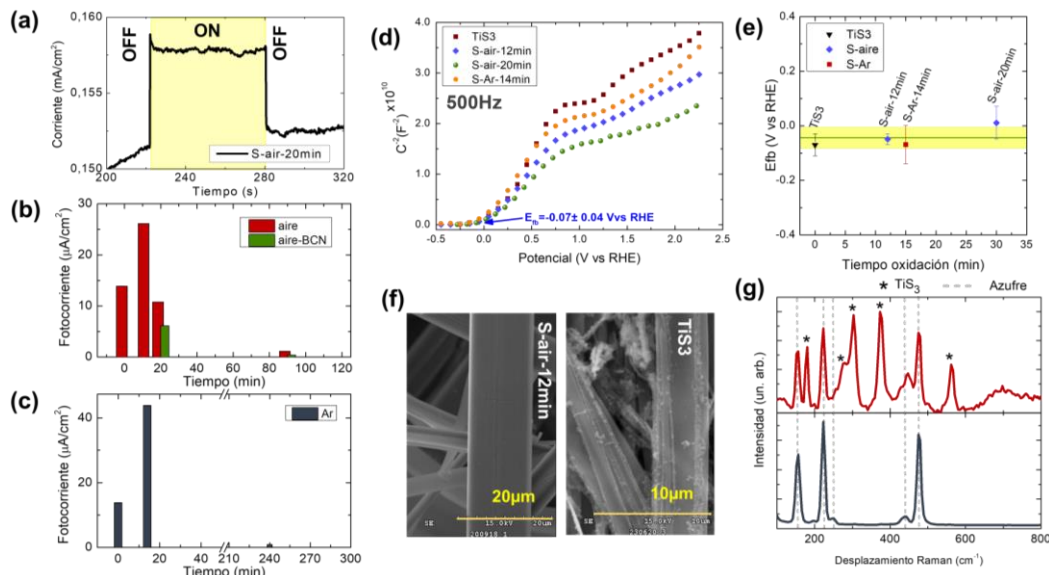
Asimismo, se ha estudiado el efecto de la capa de BCN en las fotocorrientes. Comparando la fotocorriente para muestras oxidadas bajo las mismas condiciones con y sin BCN, se puede ver claramente que las muestras cubiertas por BCN exhiben menores fotocorrientes que las que no lo están. Este resultado es consistente con lo anterior, ya que como se demostró el  $\text{TiO}_2$  amorfo, conseguido con el tratamiento térmico, cristaliza tras la síntesis del BCN y, por lo tanto, empeora la respuesta fotoelectroquímica.

Se han realizado también medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para determinar la capacidad de la interfase que, junto con la ecuación de Mott-Schottky, nos ha permitido determinar el potencial de banda plana (Figura 6d) del  $\text{TiS}_3$  por primera vez en medio alcalino siendo  $-0.07 \pm 0.04\text{ V}$  vs RHE. Este valor está de acuerdo con el que se obtuvo previamente para el  $\text{TiS}_3$  en  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  [2].

Las curvas de Mott-Schottky para muestras oxidadas dan lugar a valores similares del potencial de banda plana que para el  $\text{TiS}_3$ . Se puede concluir que la capa de óxido mantiene la posición de la banda de conducción del  $\text{TiS}_3$  cuando la capa es delgada o amorfa (Figura 6e). Después de las medidas electroquímicas se han empleado diferentes técnicas de caracterización para

comprobar el estado de degradación de las muestras. Las imágenes MEB prueban la descomposición de la muestra de  $\text{TiS}_3$  después de estar expuesta al KOH, y la perfecta protección de las muestras oxidadas (Figura 6f). En el caso de las muestras de  $\text{TiS}_3$  se observan ciertos depósitos, los cuales resultaron ser azufre como se comprobó con espectroscopía Raman (Figura 6g).

Por el contrario, una muestra oxidada durante solo 12 minutos en aire y que presentaba las mejores fotocorrientes, no presenta esos depósitos de azufre. De hecho, los nanohilos apenas se han visto afectados. Este es un muy buen resultado, ya que prueba la adecuada protección de la muestra con la capa de óxido



**Figura 6.** (a) Densidad de corriente a 1.55 V vs RHE, en oscuridad (OFF) y bajo iluminación (ON). (b) y (c) Histogramas con el valor de la fotocorriente a 1.95 V vs RHE frente al tiempo de oxidación para muestras oxidadas al aire (sin y con capa de BCN) y bajo el flujo de Ar. (d) Curvas Mott-Schottky para diferentes muestras a una misma frecuencia de 500 Hz. (e) Valor del potencial de banda plana,  $E_{fb}$ , en función del tiempo de oxidación. La línea verde marca el valor medio y la franja amarilla la desviación típica. (f) Imágenes MEB de  $\text{TiS}_3$  y S-air-12min y (g) dos espectros Raman en los depósitos que se observan en (f) después de las medidas fotoelectroquímicas.

#### 4.- CONCLUSIONES

En este trabajo se muestra cómo proteger los hilos de  $\text{TiS}_3$  frente a la corrosión de un medio acuoso de KOH con un método simple, rápido y efectivo. Se ha comprobado que variando la atmósfera durante el tratamiento térmico de oxidación se pueden obtener capas de  $\text{TiO}_2$  con diferentes estructuras: amorfa si oxidamos al aire; cristalina si oxidamos con un flujo de Ar. Además, en aire el grosor de la capa de óxido aumenta significativamente con el tiempo de oxidación, lo que no sucede en la atmósfera de argón ya que cuando se agota el oxígeno residual, se acaba la oxidación.

Se han conseguido crecer capas ultradelgadas de BCN en las heteroestructuras de  $\text{TiS}_3/\text{TiO}_2$ . Sin embargo, se ha visto que la técnica de crecimiento por P-DQV cristaliza la capa de  $\text{TiO}_2$  amorfa, alterando la capa de óxido, por lo que tiene un impacto alto sobre la heteroestructura obtenida previamente.

Las medidas fotoelectroquímicas muestran la idoneidad de proteger el  $\text{TiS}_3$  con una capa de  $\text{TiO}_2$  frente a la corrosión en medios alcalinos altamente corrosivos. Los resultados demuestran que una capa óptima debería ser lo suficientemente fina como para dejar pasar la luz visible, y amorfa, lo que también evita la recombinación de pares electrón-hueco. Acerca del BCN podemos

concluir que su efecto electrocatalizador es imperceptible debido a que el P-DQV cristaliza el  $\text{TiO}_2$  amorfo afectando negativamente la transferencia de carga. Finalmente, las medidas de EIS nos han permitido determinar por primera vez el potencial de banda plana del  $\text{TiS}_3$  en KOH y probar que la capa de óxido no modifica su valor.

#### 5.- REFERENCIAS.

- [1] Fujishima, A., et al. K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature, 1972.
- [2] Barawi, M., et al. "Titanium trisulphide ( $\text{TiS}_3$ ) nanoribbons for easy hydrogen photogeneration under visible light", Journal of Materials Chemistry A, 3, 7959-7965, 2015.
- [3] Hu, S. et al. "Amorphous  $\text{TiO}_2$  coatings stabilize Si, GaAs and GaP photoanodes for efficient water oxidation", Science, 344, 1005-1009, 2014.
- [4] Jiménez-Arévalo, N., et al. "Ultrathin Transparent B-C-N layers grown on titanium substrates with excellent electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction", Applied Energy Materials 2020, 3, 1922-1932, 2020.
- [5] Jiménez-Arévalo, N., et al. "Borocarbonitride layers on titanium dioxide nanoribbons for efficient photoelectrocatalytic water splitting", Materials, 14, 5490, 2021.
- [6] Carmalt, C.J., et al. "Atmospheric pressure chemical vapour deposition of  $\text{TiS}_2$  thin films on glass", Polyhedron, 22, 1263-1269, 2003.



# NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES”

A. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro y dirección 1, antper@unizere.es

<sup>2</sup>Centro y dirección 2

**Resumen:** En el siguiente texto se presentan las normas para la presentación de los trabajos completos. (*El formato en el que se presenta el presente texto, sirve de orientación a la estructura del trabajo*). El no cumplimiento de estas directrices puede implicar la exclusión del trabajo en la revista.

**Palabras clave:** palabras clave que caractericen el contenido del artículo separadas por comas.

## 1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (máximo) incluyendo todas las secciones, ajustándose al formato que se indica a continuación. Para su correcto procesamiento, el fichero resultante deberá tener un tamaño menor a 10 MB.

## 2. FORMATO GENERAL.

Los márgenes serán de 2 cm en todos los casos (superior, inferior, derecha e izquierda). El texto debe ajustarse a 2 columnas (Excepto el Título, Autores y Resumen), con espaciado entre columnas de 1cm. Se utilizará espaciado simple entre líneas de texto dejando una línea en blanco entre párrafos (sin sangrado), así como entre el encabezado de cada apartado y el texto.

Tipo de letra para el texto principal: Times New Roman 10.

## 3. TÍTULO.

Centrado la parte superior de la primera hoja sin dejar espacio. Letra: Times New Roman 12, mayúsculas y **negrita**.

## 4.- AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 **negrita cursiva** y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que presenta el trabajo y la pertenencia a distintos centros se indicará con un superíndice detrás del nombre.

Tras una línea en blanco, se indicará la filiación de los autores. Debe hacerse constar la dirección de correo electrónico del ponente. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

## 5.- RESUMEN.

No excederá las 150 palabras en la versión castellano. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco. El texto principal a doble columna comenzará tras dos líneas en blanco de las palabras clave.

## 6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiarán en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

## 7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

## 8.- FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

**Figura 1.** Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

**Tabla 1.** Composición química de los aceros.

## 9.- REFERENCIAS.

Se citarán en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

[1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.

# SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

A. Pérez<sup>1</sup>, M. Martínez<sup>1</sup>, J. López<sup>2</sup>

1 Group and address 1, antper@unizere.es

2 Group and address 2

**Summary:** In the following text are described the guidelines for presenting complete works. (*The format in which this text is presented, serves as an orientation of the work structure*). Failure to comply these guidelines may involve the exclusion of the work from the magazine.

**Keywords:** keywords that characterize the article content separated by commas.

## 1. EXTENSION.

Full papers of up to 4 pages (maximum) including all sections will be accepted, according format to these rules. For a correct processing, the resulting file size must be less than 10 MB.

## 2. GENERAL FORMAT.

The margins will be 2 cm in all cases (upper, lower, right and left). The text must be adjusted to 2 columns (except the Title, Authors and Summary), with 1 cm. spacing between columns. Simple spacing will be used between lines of text leaving a blank line between paragraphs (without bleed), as well as between the heading of each section and the text.

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

## 3. TITLE.

At the top of the first sheet, centered without leaving space. Times New Roman font size 12, caps and **bold**.

## 4. AUTHORS.

The name of the authors will be centered below the title, leaving a blank line. Times New Roman font size 11 **bold, italics and lowercase**. The name of the author presenting the work should be underlined, and membership in different groups will be indicated by a superscript after the name.

After a blank line, the authors affiliation will be indicated. The rapporteur's e-mail address must be included. Each center's address, if so, will be included in a different line, Times New Roman font size 11.

## 5. SUMMARY.

It will not exceed 150 words in the English version. It will be placed below the authors after 4 blank lines. The main text in double column will begin after the keywords and two blank lines.

## 6. HEADINGS.

Different sections headings will be typed in **CAPITAL LETTERS, BOLD** and will be numbered correlatively. Subheadings, if applicable, should be lowercase and underlined.

## 7. EQUATIONS AND FORMULAS.

It is recommended to type the formulas leaving a blank line before and after them and entering their reference number in parentheses in the right margin.

## 8. FIGURES AND TABLES.

The figures will appear inserted in the corresponding place of the text.

As a general rule, tables and figures should occupy the column width, although if necessary they can be prepared to cover all the sheet width. The figures, to which reference will be made in the text, will appear numbered correlatively and with a figure foot that will have the structure shown in the following example:

**Figure 1.** Longitudinal section of the fold 2 A. Fold in the inner elbow side. 2,4x.

The tables will have the same format as the text, placing the corresponding number and title before each table as shown:

**Table 1.** Chemical composition of steels.

## 9. REFERENCES.

They will be cited in the text with the corresponding number in brackets: [1]. They will be presented grouped in the last section. The references will be numbered correlatively in the order they appear in the text, with the following form:

[1] Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.